

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223122

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 11-022642

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1999

(72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA
WATANABE HIROSHI
FUJITANI SHIN
NISHIO KOJI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE POSITIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive electrode active material having a reinforced crystal structure of lithium-nickel compound oxide, and to provide a positive electrode for a lithium secondary battery and the lithium secondary battery allowing improvement a cycle characteristic and a load characteristic.

SOLUTION: This positive electrode active material for a lithium secondary battery includes a lithium-nickel-manganese compound oxide or a lithium-nickel-manganese-M compound oxide represented by a composition formula $\text{Li}_a\text{MnbMcNi}_1-(b+c)\text{O}_2$ having a peak in a range of $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ with a half-value width of $0.15-0.22^\circ$ in powder X-ray diffraction measurement using Cu-K α as an X-ray source, wherein M is a kind of element selected among B, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr and Ti, $0 < a < 1.2$, $0.05 \leq b \leq 0.45$, $0 \leq c \leq 0.45$, and $0.5 \leq 1-(b+c) \leq 0.95$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223122

(P2000-223122A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-22642

(22) 出願日 平成11年1月29日 (1999.1.29)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100064724

弁理士 長谷 照一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法、この正極活物質を用いたリチウム二次電池用正極及びその製造方法、この正極を用いたリチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム-ニッケル複合酸化物の結晶構造が強化された正極活物質を得て、サイクル特性および負荷特性が向上したリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0<a<1$ 、 2 、 $0.05\leq b\leq 0.45$ 、 $0\leq c\leq 0.45$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq 0.95$)で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を備えるようにしている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な物質を正極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質であって、

X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq0.45$ 、 $0\leq c\leq0.45$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を備えたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 リチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な物質を正極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質であって、

X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq0.45$ 、 $0.05\leq c\leq0.40$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を備えたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記粉末X線回折測定において、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいは前記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を選択して用いたことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 リチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な物質を正極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnと均一に置換するか、あるいはニッケル原子の一部をMnおよびM（但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素）と均一に置換する置換工程を備え、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定にお

ける $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、Mは前記元素、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq0.45$ 、 $0\leq c\leq0.45$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成するようにしたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 リチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な物質を正極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnおよびM（但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素）と均一に置換する置換工程を備え、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、Mは前記元素、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq0.45$ 、 $0.05\leq c\leq0.40$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成するようにしたことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液のpHを変化させて複合水酸化物を沈殿させる共沈工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項5または請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液を蒸発乾燥させて前記各化合物の極微粒子からなる複合原料を得る蒸発乾燥工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項5または請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記共沈工程の後、または前記蒸発乾燥工程の後、前記共沈された複合水酸化物または前記乾燥された極微粒子からなる複合原料と、リチウム化合物との混合物を酸素雰囲気中で熱処理して複合酸化物とする熱処理工程

と、
前記複合酸化物を粉碎して粉末とする粉碎工程とを備えるようにしたことを特徴とする請求項7または請求項8に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項5から請求項9のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta = 44.54 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいは前記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成するようにしたことを特徴とする請求項5から請求項10のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有するリチウム二次電池用正極であって、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを混合して備えたことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項13】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有するリチウム二次電池用正極であって、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.40$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを混合して備えたことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項14】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項12または請求項13に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項15】 前記粉末X線回折測定において、 2θ

$= 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta = 44.54 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいは前記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を選択して用いるようにしたことを特徴とする請求項12から請求項14のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項16】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とからなるスラリーを集電体に塗着して形成するリチウム二次電池用正極の製造方法であって、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnと均一に置換するか、あるいはニッケル原子の一部をMnおよびM (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素) と均一に置換する置換工程を備え、前記置換工程により、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ (但し、Mは前記元素、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成して前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを添加混合してスラリーを形成し、このスラリーを集電体に塗着するようにしたことを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項17】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とからなるスラリーを集電体に塗着して形成するリチウム二次電池用正極の製造方法であって、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnおよびM (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素) と均一に置換する置換工程を備え、前記置換工程により、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ (但し、Mは前記元素、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.40$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成して前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを添加混合してスラリーを形成し、このスラリーを集電体に塗着するようにしたことを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項18】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液のpHを変化させて複合水酸化物を沈殿させる共沈工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項17または請求項18に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項19】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液を蒸発乾燥させて前記各化合物の極微粒子からなる複合原料を得る蒸発乾燥工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項17または請求項18に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項20】 前記共沈工程の後、または前記蒸発乾燥工程の後、前記共沈された複合水酸化物または前記乾燥された極微粒子からなる複合原料と、リチウム化合物との混合物を酸素雰囲気中で熱処理して複合酸化物とする熱処理工程と、前記複合酸化物を粉砕して粉末とする粉砕工程とを備えるようにしたことを特徴とする請求項18または請求項19に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項21】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項16から請求項20のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項22】 前記X線回折測定において、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta = 44.54 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成して前記正極活物質としたことを特徴とする請求項16から請求項22のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項23】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有する正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたリチウム二次電池であって、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定にお

ける $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-a-b-c}O_2$ （但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とが混合された正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項24】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有する正極と、リチウム金属またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたリチウム二次電池であって、

X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-a-b-c}O_2$ （但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.40$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とが混合された正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項25】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項23または請求項24に記載のリチウム二次電池。

【請求項26】 前記X線回折測定において、 $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta = 44.54 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいは前記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を前記正極活物質として選択して用いたことを特徴とする請求項23から請求項25のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項27】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有する正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な

負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたリチウム二次電池の製造方法であって、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnと均一に置換するか、あるいはニッケル原子の一部をMnおよびM（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）と均一に置換する置換工程を備え、前記置換工程により、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、Mは前記元素、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq 0.45$ 、 $0\leq c\leq 0.45$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq 0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成して前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを添加混合してスラリーを形成し、このスラリーを集電体に塗着して前記正極を形成する正極形成工程と、前記正極形成工程により形成された正極を前記セパレータを介在させて前記リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極とを重ね合わせて電池缶に挿入した後、この電池缶内に非水電解液を充填して形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項28】 少なくともリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質と炭素材料と結着剤とを有する正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負極と、これら両極を隔離するセパレータと、非水電解液とを備えたリチウム二次電池の製造方法であって、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケル原子の一部をMnおよびM（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）と均一に置換する置換工程を備え、前記置換工程により、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ となる組成式 $Li_xMn_bM_cNi_{1-(b+c)}O_2$ （但し、Mは前記元素、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq 0.45$ 、 $0.05\leq c\leq 0.40$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq 0.95$ ）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成して前記正極活物質とし、この正極活物質に少なくとも炭素材料と結着剤とを添加混合してスラリーを形成し、このスラリーを集電体に塗着して前記正極を形成する正極形成工程と、前記正極形成工程により形成された正極を前記セパレータを介在させて前記リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な負

極とを重ね合わせて電池缶に挿入した後、この電池缶内に非水電解液を充填して形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項29】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液のpHを変化させて複合水酸化物を沈殿させる共沈工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項27または請求項28に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項30】 前記置換工程において、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物（但し、MはB、Al、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Tiから選択される1種の元素）を溶解させた水溶液との混合水溶液を蒸発乾燥させて前記各化合物の極微粒子からなる複合原料を得る蒸発乾燥工程を備えるようにしたことを特徴とする請求項27または請求項28に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項31】 前記共沈工程の後、または前記蒸発乾燥工程の後、前記共沈された複合水酸化物または前記乾燥された極微粒子からなる複合原料と、リチウム化合物との混合物を酸素雰囲気中で熱処理して複合酸化物とする熱処理工程と、前記複合酸化物を粉砕して粉末とする粉砕工程とを備えるようにしたことを特徴とする請求項27から請求項30のいずれかに記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項32】 前記組成式中のMをAlとしたことを特徴とする請求項27から請求項31のいずれかに記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項33】 前記X線回折測定において、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8以上の前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいは前記リチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を形成するようにしたことを特徴とする請求項27から請求項32のいずれかに記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムを電気化学的に吸蔵・放出することが可能な正極活物質に係り、特にサイクル特性および負荷特性が向上したリチウム二次

電池用正極活物質およびその製造方法、この正極活物質を用いたリチウム二次電池用正極及びその製造方法、この正極を用いたリチウム二次電池及びその製造方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、金属リチウム、リチウム合金あるいはリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料などを負極活物質とし、リチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウム・マンガン複合酸化物 (LiMnO_2) 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物を正極材料とするリチウムイオン電池で代表されるリチウム二次電池が、4V級の高い放電電圧が得られるとともに、エネルギー密度が高く、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として注目されるようになり、これらのうちリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極材料とするリチウム二次電池が実用化されるようになった。

【0003】しかしながら、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) を正極材料とするリチウム二次電池は実用化に至っていない。この原因の1つとして、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) はリチウムイオンの吸蔵・放出に伴い、結晶構造に乱れを生じ易く、その結果、良好なサイクル特性が得られないことが挙げられる。また、結晶構造が脆いため、高率での充放電によるリチウムイオンの急激な吸蔵・放出に耐えられないことが挙げられる。

【0004】そこで、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) のニッケル元素の一部を他の元素で置換し、結晶構造を強化してサイクル特性を向上させる検討が行われるようになった。例えば、特開平8-37007号公報においては、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) のニッケル元素の一部をコバルト元素およびマンガン元素で置換させることにより、結晶構造を安定化させ、さらに+3価のマンガンを含むマンガン化合物を用いることにより、電気化学的に不活性な Li_2MnO_3 や岩塩構造の NiO の生成を抑制することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-37007号公報において提案された方法であっても十分ではなかった。これは、この公報において提案された方法でリチウム化合物とニッケル化合物とコバルト化合物とマンガン化合物とを熱処理した場合には、ニッケル元素の一部をコバルト元素およびマンガン元素で置換して複合化をさせていない場合と比較してサイクル特性は向上するが、まだ不十分であった。

【0006】これは、置換されたコバルト元素およびマンガン元素の分布が不均一であり、結晶構造を強化する

効果が十分に発揮されていないためと考えられる。一般に、ある物質に異種元素が不均一に固溶した場合、粉末X線回折におけるピークの半値幅が増加することが知られているが、上述した特開平8-37007号公報において提案された方法により得られたリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の粉末X線回折におけるピークの半値幅が、ニッケル以外の元素を固溶させない場合の半値幅よりも大きくなっていることから、コバルト元素およびマンガン元素の固溶が不均一であることを示唆しているといえることができる。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】そこで、本発明は上記した課題を解決するためになされたものであって、リチウム・ニッケル複合酸化物の結晶構造が強化された正極活物質を得て、サイクル特性および負荷特性が向上したリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池が得られるようにすることを目的とするものである。

【0008】このため、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、X線源として $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-(a+b+c)}\text{O}_2$ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$, $0.05 \leq b \leq 0.45$, $0 \leq c \leq 0.45$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物あるいはリチウム・ニッケル・マンガン・M複合酸化物を備えるようにしている。

【0009】また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、X線源として $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-(a+b+c)}\text{O}_2$ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0 < a < 1.2$, $0.05 \leq b \leq 0.45$, $0.05 \leq c \leq 0.40$ かつ $0.5 \leq 1 - (b + c) \leq 0.95$) で表されるリチウム・ニッケル・マンガン・M複合酸化物を備えるようにしている。

【0010】 LiNiO_2 で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴い結晶構造が壊れて放電容量が低下するが、これは結晶構造が脆いことに原因があると考えられる。しかしながら、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) のニッケル元素の一部をMnあるいはMnとM (MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素) で置換された上記組成式で表されるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物

11

あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物は、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ であると、ニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素Mと均一に置換されているので、結晶構造が強化される。

【0011】リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のX線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ であることは、結晶構造に乱れを生じさせることなく、均一に異種元素で置換できていることを示唆している。リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素Mと均一に置換されたリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物は、結晶構造が強化されるため、サイクル特性および負荷特性が向上した正極活物質となる。したがって、この活物質を用いた正極のサイクル特性および負荷特性が向上するとともに、この正極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性および負荷特性が向上する。

【0012】そして、このような複合酸化物としてリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物を用いると、サイクル特性および負荷特性が特に向上した正極活物質となる。したがって、このような複合酸化物からなる活物質を用いた正極のサイクル特性および負荷特性が特に向上するとともに、この正極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性および負荷特性が特に向上する。

【0013】また、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素Mと均一に置換されたリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を用いた場合、粉末X線回折測定において、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_1 とし、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度を I_2 とした場合の強度比 I_1/I_2 の値が0.8を下回ると、Li₂Ni₂O₁₀などの不純物の生成が考えられ、これらの不純物は結晶構造に悪影響を及ぼし、容量低下などを招くため、強度比 I_1/I_2 の値は0.8以上にすることが望ましい。

【0014】そして、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素Mと均一に置換されたリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物を製造する場合、従来から行われているような原料粉末を混合して焼成する等の合成法では、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部を、MnあるいはMnと他の元素Mと均一に置換することは難しく、その結果、粉末X線

12

回折測定におけるピークの半値幅が大きくなり、置換によるサイクル特性の向上および負荷特性の向上が不十分となった。

【0015】そこで、本発明の正極活物質の製造方法においては、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部をMnあるいはMnと他の元素Mで均一に置換する方策が必要となる。例えば、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物(但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素)を溶解させた水溶液との混合水溶液のpHを変化させて複合水酸化物を沈殿させる共沈工程を備えることが挙げられる。

【0016】また、他の例としては、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物(但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素)を溶解させた水溶液との混合水溶液を蒸発乾燥させて各化合物の極微粒子からなる複合原料を得る蒸発乾燥工程を備えることが挙げられる。そして、これらの工程(共沈工程または蒸発乾燥工程)によって得られた複合水酸化物または極微粒子からなる複合原料と、リチウム化合物との混合物を酸素雰囲気中で熱処理することにより、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素Mで均一に置換されたリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物が得られる。

【0017】これらの共沈工程あるいは蒸発乾燥工程を備えるようにすると、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)のニッケル元素の一部がMnあるいはMnと他の元素M(但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素)と極めて均一に置換されたリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物が得られるようになる。このようなリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物は結晶構造が十分に強化され、サイクル特性および負荷特性が特に向上した正極活物質となる。したがって、このような複合酸化物からなる活物質を用いた正極のサイクル特性および負荷特性が特に向上するとともに、この正極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性および負荷特性が特に向上する。

【0018】

【発明の実施の形態】 ついで、本発明の実施形態を以下

に説明する。

1. 正極活物質の作製

(1) 実施例1～3

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比を95:5、70:30および55:45に調製した3種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を攪拌槽内に充填した後、この攪拌槽を回転させて攪拌しながら、混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して、混合水溶液のpHを調製した。この攪拌により、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0019】ついで、これらのニッケル-マンガン複合水酸化物と水酸化リチウム(LiOH)とを、リチウムとニッケル-マンガンとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、750℃の酸素雰囲気中で20時間熱処理して、粒状塊を得た。この後、この粒状塊を粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (実施例1)、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例2) および $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ (実施例3) で示される3種類のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物からなる正極活物質をそれぞれ得た。

【0020】(2) 実施例4～6

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を90:5:5、65:30:5および50:45:5に調製した3種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上記した実施例1～3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0021】ついで、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、上記した実施例1～3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (実施例4)、 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (実施例5) および $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (実施例6) で示される3種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質をそれぞれ得た。

【0022】(3) 実施例7～9

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウ

ム水溶液のアルミニウムのモル比を85:5:10、70:20:10および50:40:10に調製した3種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上記した実施例1～3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0023】ついで、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、上記した実施例1～3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (実施例8)、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (実施例9) および $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (実施例10) で示される3種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質をそれぞれ得た。

【0024】(4) 実施例10～12

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を65:5:30、60:10:30および50:20:30に調製した3種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上記した実施例1～3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0025】ついで、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、上記した実施例1～3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例10)、 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例11) および $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (実施例12) で示される3種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質をそれぞれ得た。

【0026】(5) 実施例13～15

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を55:5:40、50:10:40および50:5:45に調製した3種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上記した実施例1～3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.40}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.40}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.45}(\text{OH})_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

$\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{(OH)}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{(OH)}_2$ 、および $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{(OH)}_2$ で示される3種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0027】について、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、上述した実施例1~3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_2$ (実施例13)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_2$ (実施例14) および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{O}_2$ (実施例15) で示される3種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質をそれぞれ得た。

【0028】上述のようにして作製した実施例1~実施

* 例15の各正極活物質を順次粉末X線回折測定装置内に配置し、X線源としてCu-K α とスリット幅が1 μm のスリットを用いて、各正極活物質にCu-K α を照射角 θ で照射して $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。また、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 I_1 を測定するとともに、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 I_2 を測定した後、ピークの強度比 I_1/I_2 を求めると、下記の表1に示すような結果となった。

【0029】

【表1】

正極活物質の種類	各元素のモル比				b+c	半値幅(°)	ピークの強度比
	Li	Ni	Mn	Al			
実施例1	1.00	0.95	0.05	0.00	0.05	0.16	1.8
実施例2	1.00	0.70	0.30	0.00	0.30	0.20	1.5
実施例3	1.00	0.55	0.45	0.00	0.45	0.22	1.7
実施例4	1.00	0.90	0.05	0.05	0.10	0.18	1.3
実施例5	1.00	0.65	0.30	0.05	0.35	0.20	1.1
実施例6	1.00	0.50	0.45	0.05	0.50	0.19	1.3
実施例7	1.00	0.85	0.05	0.10	0.15	0.17	1.5
実施例8	1.00	0.70	0.20	0.10	0.30	0.18	1.5
実施例9	1.00	0.50	0.40	0.10	0.50	0.20	1.9
実施例10	1.00	0.65	0.05	0.30	0.35	0.20	1.7
実施例11	1.00	0.60	0.10	0.30	0.40	0.17	1.8
実施例12	1.00	0.50	0.20	0.30	0.50	0.18	1.5
実施例13	1.00	0.55	0.05	0.40	0.45	0.22	1.7
実施例14	1.00	0.50	0.10	0.40	0.50	0.21	1.1
実施例15	1.00	0.50	0.05	0.45	0.50	0.21	1.2

【0030】なお、上記表1において、各元素のモル比においてLiは組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Al}_{1-(a+b+c)}\text{O}_2$ におけるaを表し、Niは $1-(b+c)$ を表し、Mnはbを表し、Al(MがAlの場合)はcを表している。上記表1より明かなように、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が0.15°~0.22°である各実施例1~15の複合酸化物は、 $0<a<1.2$ 、 $0.05\leq b\leq 0.45$ 、 $0\leq c\leq 0.45$ かつ、 $0.05\leq b+c\leq 0.50$ 、即ち、 $0.5\leq 1-(b+c)\leq 0.95$ の条件のいずれをも満たしていることが分かる。

【0031】(6) 比較例1

まず、硫酸ニッケル水溶液を攪拌槽内に充填した後、この攪拌槽を回転させて攪拌しながら、この水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して、水溶液のpHを

調製した。この攪拌により、水酸化ニッケルを得た。ついで、水酸化ニッケルと水酸化リチウムとを、リチウムとニッケルとのモル比がそれぞれ1:1となるようにそれぞれ調製して混合した後、750℃の酸素雰囲気中で20時間熱処理して、粒状塊を得た。この後、この粒状塊を粉碎して、組成式 LiNiO_2 (比較例1) で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0032】(7) 比較例2

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比を50:50に調製した混合水溶液を用意する。ついで、この混合水溶液を攪拌槽内に充填した後、この攪拌槽を回転させて攪拌しながら、混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して、混合水溶液のpHを調製した。この攪拌により、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元

17

素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_2$ で示されるニッケル-マンガン複合水酸化物を得た。

【0033】について、このニッケル-マンガン複合水酸化物と水酸化リチウム (LiOH) とを、リチウムとニッケル-マンガンとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるようにそれぞれ調製して混合した後、750℃の酸素雰囲気中で 20 時間熱処理して、粒状塊を得た。この後、この粒状塊を粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}$ (比較例 2) で示されるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0034】(8) 比較例 3, 4

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を 92 : 3 : 5 および 45 : 50 : 5 に調製した 2 種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}(\text{OH})_2$ で示される 2 種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0035】について、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるようにそれぞれ調製して混合した後、上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.52}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$ (比較例 3) および $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_2$ (比較例 4) で示される 2 種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0036】(9) 比較例 5

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を 90 : 10 に調製した混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をアルミニウムにより置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.90}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ で示されるニッケル-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。ついで、リチウムとニッケル-アルミニウムとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるようにそれぞれ調製して混合した後、上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (比較例 5) で示されるリチウム-ニッケル-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0037】(10) 比較例 6 ~ 7

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を 87 : 3 : 10、4

18

5 : 45 : 10 に調製した 2 種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウム元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.57}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2$ で示される 2 種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0038】について、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるようにそれぞれ調製して混合した後、上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.57}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (比較例 6) および $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (比較例 7) で示される 2 種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0039】(11) 比較例 8 ~ 9

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を 67 : 3 : 30、45 : 25 : 30 に調製した 2 種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウム元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2$ で示される 2 種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0040】について、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるようにそれぞれ調製して混合した後、上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (比較例 8) および $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (比較例 9) で示される 2 種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0041】(12) 比較例 10 ~ 11

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を 57 : 3 : 40、45 : 15 : 40 に調製した 2 種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例 1 ~ 3 と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウム元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.57}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.40}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.40}(\text{OH})_2$ で示される 2 種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0042】について、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ 1 : 1 となるように

それぞれ調製して混合した後、上述した実施例1~3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例10) および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例11) で示される2種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0043】(13) 比較例12~13

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を52:3:45、4 10 5:10:45に調製した2種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例1~3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウム元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_2$ で示される2種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0044】ついで、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるように 20 それぞれ調製して混合した後、上述した実施例1~3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例12) および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例13) で示される2種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0045】(14) 比較例14~15

まず、硫酸ニッケル水溶液のニッケルのモル比と、硫酸マンガン水溶液のマンガンのモル比と、硫酸アルミニウム水溶液のアルミニウムのモル比を47:3:50、4 30 5:5:50に調製した2種類の混合水溶液を用意する。ついで、これらの混合水溶液を上述した実施例1~3と同様にして攪拌して、水酸化ニッケルのニッケル元素の一部をマンガン元素およびアルミニウム元素により置換された構造を有する、組成式 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_2$ で示される2種類のニッケル-マンガン-アルミニウム複合水酸化物をそれぞれ得た。

【0046】ついで、リチウムとニッケル-マンガン-アルミニウムとのモル比がそれぞれ1:1となるように 40

それぞれ調製して混合した後、上述した実施例1~3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例14) および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例15) で示される2種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0047】(15) 比較例16~21

水酸化リチウム (LiOH)、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) および二酸化マンガ (MnO_2) の各元素 Li 、 Ni 、 Mn 、 Al のモル比がそれぞれ100:90:10:0、100:70:30:0、100:70:20:10、100:50:40:10、100:50:20:30、100:40:20:40となるように調製した。これらを乳鉢において混合した後、上述した実施例1~3と同様にして熱処理および粉碎して、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例16)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例17)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例18)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例19)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例20)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (比較例21) で示される2種類のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物および4種類のリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物からなる正極活物質を得た。

【0048】上述のようにして作製した比較例1~比較例21の各正極活物質を順次粉末X線回折測定装置内に配置し、X線源として $\text{Cu-K}\alpha$ とスリット幅が $1\mu\text{m}$ のスリットを用いて、各正極活物質に $\text{Cu-K}\alpha$ を照射角 θ で照射して $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。また、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 I_1 を測定するとともに、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 I_2 を測定した後、ピークの強度比 I_1/I_2 を求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0049】

【表2】

正極活物質の種類	各元素のモル比				b+c	半値幅(°)	ピークの強度比
	Li	Ni	Mn	Al			
比較例1	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.17	1.9
比較例2	1.00	0.50	0.50	0.00	0.50	0.21	1.2
比較例3	1.00	0.92	0.03	0.05	0.08	0.20	1.2
比較例4	1.00	0.45	0.50	0.05	0.55	0.21	1.7
比較例5	1.00	0.90	0.00	0.10	0.10	0.17	1.8
比較例6	1.00	0.87	0.03	0.10	0.13	0.17	1.8
比較例7	1.00	0.45	0.45	0.10	0.55	0.19	1.7
比較例8	1.00	0.67	0.03	0.30	0.33	0.21	1.9
比較例9	1.00	0.45	0.25	0.30	0.55	0.20	1.6
比較例10	1.00	0.57	0.03	0.40	0.43	0.17	1.7
比較例11	1.00	0.45	0.15	0.40	0.55	0.20	1.7
比較例12	1.00	0.52	0.03	0.45	0.48	0.19	1.7
比較例13	1.00	0.45	0.10	0.45	0.55	0.19	1.6
比較例14	1.00	0.47	0.03	0.50	0.53	0.18	1.5
比較例15	1.00	0.45	0.05	0.50	0.55	0.20	1.7
比較例16	1.00	0.90	0.10	0.00	0.10	0.27	1.7
比較例17	1.00	0.70	0.30	0.00	0.30	0.25	1.8
比較例18	1.00	0.70	0.20	0.10	0.30	0.31	1.2
比較例19	1.00	0.50	0.40	0.10	0.50	0.29	1.1
比較例20	1.00	0.50	0.20	0.30	0.50	0.30	1.6
比較例21	1.00	0.40	0.20	0.40	0.60	0.27	1.4

【0050】なお、上記表2において、各元素のモル比においてLiは組成式 $Li_aMn_bM_cNi_{1-a-b-c}O_2$ におけるaを表し、Niは $1-(b+c)$ を表し、Mnはbを表し、Al(MがAlの場合)はcを表している。上記表2より明らかなように、各比較例1～15および比較例21の複合酸化物は、 $0 < a < 1$ 、 2 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ かつ、 $0.05 \leq b+c \leq 0.50$ 、即ち、 $0.5 \leq 1-(b+c) \leq 0.95$ の条件のいずれかを満たしていないことが分かる。各比較例16～20は、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ でないことが分かる。

【0051】2. 複合酸化物正極の作製

上述のようにして作製された実施例1～15の正極活物質および比較例1～21の正極活物質とを用意し、これらの各正極活物質の粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合して各実施例1～15の正極活物質スラリーおよび各比較例1～21の正極活物質スラリーを調製する。これらの各正極活物質スラリーを、それぞれアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して、正極

活物質層を形成した後、 150°C で2時間真空乾燥して、実施例1～15の正極および比較例1～21の正極をそれぞれ作製した。

【0052】3. 負極の作製

リチウムイオンを挿入・脱離し得る負極活物質(例えば、天然黒鉛)95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合して負極活物質スラリーを調製する。この負極活物質スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して、負極活物質層を形成した後、 150°C で2時間真空乾燥して負極を作製した。なお、負極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離し得るカーボン系材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。また、酸化錫、酸化チタン等のリチウムイオンを挿入・脱離し得る酸化物を用いてもよい。

【0053】4. リチウム二次試験電池の作製

上述のようにして作製した実施例1～15の正極板および比較例1～21の正極板にリードを取り付けるとともに、上述のようにして作製された負極板にリードを取り付け、これらの各正・負極板をポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回して各渦巻状電極体とす

る。

【0054】これらの各渦巻状電極体をそれぞれの電池外装缶（例えば、AAサイズ）に挿入した後、各リードを正極端子あるいは負極端子に接続する。この外装缶内にエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等容積混合溶媒に電解質塩として1モル／リットルの六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を添加した電解液を注入した後、封口して定格容量580mAhの実施例1～15の試験電池および比較例1～21の試験電池を構成する。なお、電池の形状は薄型であ

っても、角形であっても、円筒型であってもどのような形状でも良いし、そのサイズについても特に制限はない。

【0055】なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート（EC）にジエチルカーボネート（DEC）を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）を混合したものを用いることができる。また、電解質としては、上述した LiPF_6 以外に、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ に代表されるイミド塩等を使用することができる。

【0056】5. 試験

（1）充放電サイクル試験

上述のようにして作製した実施例1～15の各電池および

* 比較例1～21の各電池を、室温（25℃）の雰囲気中で200mAの充電電流で4.2Vになるまで定電流充電した後、200mAの放電電流で2.75Vになるまで定電流放電させるという工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を繰り返して行った。このような充放電サイクルを繰り返して、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数求めた。この結果を下記の表3（実施例1～15の各電池）及び表4（比較例1～21の各電池）に示す。

10 【0057】（2）負荷特性試験

上述のようにして作製した実施例1～15の各電池および比較例1～21の各電池を、室温（25℃）の雰囲気中で200mAの充電電流で4.2Vになるまで定電流充電した後、200mAの放電電流で2.75Vになるまで定電流放電させ、このときの放電容量（AmAh）を求めた。一方、室温（25℃）の雰囲気中で200mAの充電電流で4.2Vになるまで定電流充電した後、400mAの放電電流で2.75Vになるまで定電流放電させ、このときの放電容量（BmAh）を求めた。このときの放電容量比B/Aを負荷特性として算出すると、下記の表3（実施例1～15の各電池）及び表4（比較例1～21の各電池）に示すような結果となった。

【0058】

【表3】

正極活性物の種類	半値幅（°）	ピークの強度比	サイクル数（回）	負荷特性 B/A
実施例1	0.16	1.8	120	0.90
実施例2	0.20	1.5	129	0.91
実施例3	0.22	1.7	119	0.92
実施例4	0.18	1.3	172	0.96
実施例5	0.20	1.1	170	0.97
実施例6	0.19	1.3	179	0.96
実施例7	0.17	1.5	176	0.98
実施例8	0.18	1.5	173	0.97
実施例9	0.20	1.9	169	0.96
実施例10	0.20	1.7	175	0.97
実施例11	0.17	1.8	174	0.95
実施例12	0.18	1.5	168	0.96
実施例13	0.22	1.7	181	0.97
実施例14	0.21	1.1	178	0.97
実施例15	0.21	1.2	125	0.91

【0059】

【表4】

正極活物質の種類	半値幅 (°)	ピークの 強度比	サイクル数 (回)	負荷特性 B/A
比較例1	0.17	1.9	43	0.75
比較例2	0.21	1.2	53	0.78
比較例3	0.20	1.2	67	0.82
比較例4	0.21	1.7	71	0.85
比較例5	0.17	1.8	69	0.84
比較例6	0.17	1.8	75	0.82
比較例7	0.19	1.7	79	0.85
比較例8	0.21	1.9	67	0.81
比較例9	0.20	1.6	58	0.83
比較例10	0.17	1.7	60	0.82
比較例11	0.20	1.7	59	0.86
比較例12	0.19	1.7	62	0.84
比較例13	0.19	1.6	67	0.85
比較例14	0.18	1.5	59	0.80
比較例15	0.20	1.7	60	0.81
比較例16	0.27	1.7	52	0.75
比較例17	0.25	1.8	54	0.72
比較例18	0.31	1.2	57	0.76
比較例19	0.29	1.1	52	0.79
比較例20	0.30	1.6	51	0.77
比較例21	0.27	1.4	49	0.79

【0060】上記表3と表4の比較から明らかなように、組成式 $Li_aMn_bM_cNi_{1-(a+b+c)}O_2$ で表され、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.45$ かつ、 $0.05 \leq b+c \leq 0.50$ 、即ち、 $0.5 \leq 1-(b+c) \leq 0.95$ の条件のいずれをも満たしているとともに、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta = 18.71 \pm 0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ \sim 0.22^\circ$ である各実施例1～15の複合酸化物は、上記条件のいずれかを満たしていない各比較例1～21の複合酸化物よりもサイクル特性および負荷特性が優れていることが分かる。

【0061】これは、Li-Ni複合酸化物のNiの一部がMn、あるいはMnおよびAlによって均一に置換されることにより、結晶構造が強化されたためと考えられる。また、実施例1～3および実施例15の複合酸化物と、実施例4～14の複合酸化物を比較すると、実施

例4～14の複合酸化物を用いた方がより優れたサイクル特性および負荷特性を有することが分かる。これは、Ni、Mn以外の元素(Al)を適度に複合化させることにより、Ni、Mn、Alの均一性がより高まったためと考えられる。

【0062】6. 添加元素の検討(実施例16～25)
上述した例においては、Li-Ni複合酸化物のNiの一部をMn、あるいはMnおよびAlで置換する例について説明したが、Al以外の元素についても検討した。この場合、複合酸化物を作製するための原料として、硫酸ニッケルと硫酸マンガンと、下記の表5に示す化合物を用いて、上述した実施例における硫酸アルミニウムを用いた場合と同様に作製して、実施例16～25の複合酸化物とした。

【0063】

【表5】

正極活物質の種類	硫酸ニッケル 硫酸マンガン 以外の原料	複合水酸化物の組成	半値幅 (°)	ピーク の 強度比	サイク ル 数(回)	負荷特 性 B/A
実施例16	H ₂ BO ₃	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Bo _{0.1} (OH) ₂	0.20	1.2	159	0.94
実施例17	FeSO ₄	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Fe _{0.1} (OH) ₂	0.19	1.4	153	0.93
実施例18	VO ₂	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Vo _{0.1} (OH) ₂	0.17	1.5	151	0.95
実施例19	CrSO ₄	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Cr _{0.1} (OH) ₂	0.20	1.2	160	0.92
実施例20	CuSO ₄	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Cu _{0.1} (OH) ₂	0.18	1.1	158	0.93
実施例21	Ga ₂ (SO ₄) ₃	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Ga _{0.1} (OH) ₂	0.20	1.2	157	0.92
実施例22	Ca(NO ₃) ₂	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Ca _{0.1} (OH) ₂	0.18	1.5	151	0.93
実施例23	Mg(NO ₃) ₂	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Mg _{0.1} (OH) ₂	0.20	1.4	149	0.95
実施例24	Sr(NO ₃) ₂	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Sr _{0.1} (OH) ₂	0.19	1.2	160	0.93
実施例25	Ti(SO ₄) ₂	Ni _{0.7} Mn _{0.2} Ti _{0.1} (OH) ₂	0.21	1.3	153	0.94

【0064】について、上述のよう作製した実施例16～25の各複合酸化物を用いて、上述と同様に各複合酸化物正極を作製し、これらの各複合酸化物正極と、上述と同様な負極と、セパレータと、上述と同様な電解液を用いて定格容量580mAhの実施例16～25の各電池を構成した。これらの実施例16～25の各電池を上述と同様な充放電サイクル試験および負荷特性試験を行うと、上記表5に示すような結果となった。

【0065】なお、上記表5より明らかなように、実施例16～25の各複合酸化物は、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ の範囲にあり、また、 $0<a<1$ 、 2 、 $0.05\leq b\leq0.45$ 、 $0\leq c\leq0.45$ かつ、 $0.05\leq b+c\leq0.50$ 、即ち、 $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ の条件のいずれをも満たしていることが分かる。

【0066】そして、表4の比較例1～21の複合酸化物と、上記表5の実施例16～25の複合酸化物を比較すると、実施例16～25の複合酸化物の方が比較例1～21の複合酸化物よりサイクル特性および負荷特性の両方とも優れていることが分かる。このことから、Al以外の元素として、B、Fe、V、Cr、Cu、Ga、Ca、Mg、Sr、Ti等の元素から選択して用いても良いことが分かる。ただし、表3の実施例8の複合酸化物と、表5の実施例16～25の複合酸化物を比較すると、実施例8の複合酸化物を用いた方がサイクル特性および負荷特性の両方とも優れていることが分かる。このことから、Alの複合化の方が、Ni、Mnの均一性に対してより効果が高いということが出来る。

【0067】7. ピーク比の検討 上述した実施例1～1

5の複合酸化物および実施例16～25の複合酸化物を作製するに際し、酸素雰囲気下で750℃で20時間焼成する熱処理を行ったが、この焼成温度によるピーク比の変化について検討した。

【0068】(1) 実施例26～28

実施例8と同様の複合水酸化物と水酸化リチウムの混合物を酸素雰囲気下で800℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例26の複合酸化物とし、同様に850℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例27の複合酸化物とし、同様に900℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例28の複合酸化物とした。

【0069】(2) 実施例29～31

実施例24と同様の複合水酸化物と水酸化リチウムの混合物を酸素雰囲気下で770℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例29の複合酸化物とし、同様に790℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例30の複合酸化物とし、同様に810℃で20時間焼成する熱処理を行ったものを実施例31の複合酸化物とした。

【0070】について、上述のよう作製した実施例26～31の各複合酸化物を用いて、上述と同様に各複合酸化物正極を作製し、これらの各複合酸化物正極と、上述と同様な負極と、セパレータと、上述と同様な電解液を用いて定格容量580mAhの実施例26～31の各電池を構成した。これらの実施例26～31の各電池を上述と同様な充放電サイクル試験および負荷特性試験を行うと、下記の表6に示すような結果となった。

【0071】

【表6】

正極活物質の種類	焼成温度 (℃)	半値幅 (°)	ピークの強度比	サイクル数 (回)	負荷特性 B/A
実施例26	800	0.18	1.2	170	0.96
実施例27	850	0.19	0.8	172	0.95
実施例28	900	0.17	0.5	159	0.92
実施例29	770	0.20	1.0	157	0.93
実施例30	790	0.21	0.8	169	0.92
実施例31	810	0.19	0.7	145	0.90

【0072】上記表6より、ピークの強度比が0.8以上である実施例8の複合酸化物および実施例26, 27, 29, 30の複合酸化物と、ピークの強度比が0.8未満である実施例28, 31の複合酸化物とを比較すると、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ で $0<a<1.2$, $0.05\leq b\leq0.45$, $0\leq c\leq0.45$ かつ、 $0.05\leq b+c\leq0.50$ 、即ち、 $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$ である複合酸化物であってもサイクル特性および負荷特性が低減することが分かる。これは、ピークの強度比が0.8未満であると、Li₂Ni₂O₄などの不純物が生成し、これが結晶構造に悪影響を及ぼしたためと考えられる。このことから、ピークの強度比が0.8以上の複合酸化物を用いることが好ましい。

【0073】以上に述べたように、X線源としてCu-K α を用いた粉末X線回折測定における $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.15^\circ\sim0.22^\circ$ である組成式Li_{1-(b+c)}Mn_bM_cNi₂O₄ (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素であり、 $0<a<1.2$, $0.05\leq b\leq0.45$, $0\leq c\leq0.45$ かつ $0.5\leq 1-(b+c)\leq0.95$)で表されるリチウム-ニッケル-マンガン複*

* 合酸化物あるいはリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物は、結晶構造が強化されるため、サイクル特性および負荷特性が向上した正極活物質となる。したがって、この活物質を用いた正極のサイクル特性および負荷特性が向上するとともに、この正極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性および負荷特性が向上する。

【0074】なお、上述した実施の形態においては、まず、共沈工程により、硫酸ニッケルと硫酸マンガン、あるいは硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸アルミニウム (なお、硫酸アルミニウムに代えて、B, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiを含む化合物を用いてもよい) とからなる混合水溶液を攪拌して、混合水溶液のpHを変化させて複合水酸化物を沈殿させる。ついで、この沈殿した複合水酸化物と水酸化リチウムを熱処理して複合酸化物を生成させる例について説明した。しかしながら、これに限ることなく、例えば、ニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液との混合水溶液、あるいはニッケル化合物を溶解させた水溶液とマンガン化合物を溶解させた水溶液とM化合物 (但し、MはB, Al, Fe, V, Cr, Cu, Ga, Ca, Mg, Sr, Tiから選択される1種の元素) を溶解させた水溶液との混合水溶液を蒸発乾燥させて、各化合物の極微粒子からなる複合原料を得た後、この複合原料と水酸化リチウムを熱処理して複合酸化物を生成させるようにしてもよい。

フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD03 AD06 AE05
SH003 AA02 AA04 BA01 BA03 BA04
BB02 BB11 BB15 BC01 BD00
BD02 BD03 BD06
SH014 AA01 AA02 BB01 BB06 BB08
EE01 EE05 EE07 EE10 HH00
HH01 HH08
SH029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ01
CJ02 CJ08 CJ11 CJ22 CJ28
DJ08 DJ16 HJ02 HJ05 HJ10
HJ13 HJ14